

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7020847号

(P7020847)

(45)発行日 令和4年2月16日(2022.2.16)

(24)登録日 令和4年2月7日(2022.2.7)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 3/14 (2006.01)

C 0 8 J 3/14

C F G

B 2 9 C 64/153 (2017.01)

B 2 9 C 64/153

B 2 9 C 64/371 (2017.01)

B 2 9 C 64/371

B 3 3 Y 10/00 (2015.01)

B 3 3 Y 10/00

B 3 3 Y 70/00 (2020.01)

B 3 3 Y 70/00

請求項の数 12 (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-191545(P2017-191545)

(22)出願日 平成29年9月29日(2017.9.29)

(65)公開番号 特開2018-59093(P2018-59093A)

(43)公開日 平成30年4月12日(2018.4.12)

審査請求日 平成29年9月29日(2017.9.29)

審判番号 不服2020-12503(P2020-12503/J
1)

審判請求日 令和2年9月7日(2020.9.7)

(31)優先権主張番号 10 2016 219 082.2

(32)優先日 平成28年9月30日(2016.9.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)

(73)特許権者 519414848

エボニック オペレーションズ ゲーエム
ベーハードイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
レリングハウザー シュトラッセ 1 - 1 1

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ
インハルト

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100135633

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 選択的焼結法用のポリアミド粉末

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末床溶融結合法用のポリアミド粉末であって、該ポリアミドが、1.55～1.75のISO 307による溶液粘度と、該ポリアミドが窒素雰囲気下で24h、その溶融温度を10℃下回る温度に暴露される際に10%～40%の該溶液粘度の増加とを有し、かつ、ウォッシュバーン式の使用による毛管上昇法およびオーウェンス、ウェント、ラベルおよびケルブレによる評価法に従って接触角測定により求められる、該粉末の表面エネルギーが、35mN/m以下であり、かつ該ポリアミド中で、過剰のカルボン酸末端基が存在し、該過剰が20～60mmol/kgポリアミド粉末であり、かつ該ポリアミドが、ポリアミド6、11、12、1013、1012、66、46、613、106、11/1010、1212および12/1012から選択されていることを特徴とする、ポリアミド粉末。

【請求項 2】

該過剰がモノカルボン酸により達成されることを特徴とする、請求項1記載のポリアミド粉末。

【請求項 3】

該ポリアミド粉末のBET表面積が、DIN ISO 9277に従い測定して、少なくとも1m²/gを有することを特徴とする、請求項1または2記載のポリアミド粉末。

【請求項 4】

該ポリアミド粉末の質量平均粒径d₅₀が、レーザー回折により測定して、100μm以下であることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載のポリアミド粉末。

【請求項 5】

かさ密度が、DIN 53466に測定して $300 \text{ g/L} \sim 600 \text{ g/L}$ であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のポリアミド粉末。

【請求項 6】

ウォッシュバーン式の使用による毛管上昇法およびオーウェンス、ウェント、ラベルおよびケルブレによる評価法に従って接触角測定により求められる、該粉末の表面エネルギーが $25 \text{ mN/m} \sim 32 \text{ mN/m}$ であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のポリアミド粉末。

【請求項 7】

該ポリアミド粉末が、沈殿プロセスにより得られることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のポリアミド粉末。 10

【請求項 8】

該ポリアミドが、ポリアミド 6、11、12、1013、1012、66、46、613、106 および 12/1012 の群から選択されていることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載のポリアミド粉末。

【請求項 9】

a) モノマーを重合および/または重縮合してポリアミドを得る工程、
b) 粉砕または再沈殿により粉末を製造する工程
を含む、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリアミド粉末を製造する方法であって、
工程 a) において、カルボン酸末端基過剰の達成のためのモノカルボン酸を、調節剤として添加することを特徴とする、ポリアミド粉末の製造方法。 20

【請求項 10】

成形体を製造するための粉末床溶融結合法における、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリアミド粉末の使用。

【請求項 11】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリアミド粉末から少なくとも部分的に得られる、成形体。

【請求項 12】

粉末床溶融結合法により成形体を製造する方法であって、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリアミド粉末を使用することを特徴とする、成形体の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉末床溶融結合(Powder Bed Fusion)法において使用するためのポリアミド粉末、およびそれらの使用に関する。さらに、本発明は、成形体ならびにそれらの製造に関する。

【背景技術】

【0002】

生成的製造法(Generative Fertigungsverfahren)は、しばしば付加製造(Additive Manufacturing)またはラピッドプロトタイピングとも呼ばれ、三次元物体を迅速かつ安価に製造するために使用される。この製造は、コンピュータ上のデータモデルに基づき直接、無形の(formlos) (液体、粉末等) または中間的な形状の(formneutral) (帯状、ワイヤ状) 材料から、化学的および/または物理的なプロセスを用いて行われる。殊にポリマー粉末、例えばポリアミド粉末は、無形材料として適している。

【0003】

該粉末床溶融結合技術はとりわけ、直接金属レーザー焼結(DMLS)、電子ビーム溶融(EBM)、選択的加熱焼結(Selective Heat Sintering, SHS)、選択的レーザー溶融(SLM)、選択的レーザー焼結(SLS)、選択的吸収焼結(Selective Absorbing Sintering, SAS) および選択的抑制焼結(Selective Inhibition Sintering, SIS) 40

を含む。

【0004】

該ポリアミド粉末を、その熔融温度を通常10～20K下回り行われる成形体製造の際に使用することにより、老化現象が生じうる。この際に、そのアミン末端基とカルボン酸末端基とが互いに反応し、かつそのポリアミド鎖の延長を引き起こす。該粉末の再度の加工はもはや不可能であるので、加工されなかった粉末は、交換されるべきである。

【0005】

造形過程中に、生じる物体は、未凝固粉末からなり、該物体を包囲する粉末床の内部に静止し、かつこの粉末により支えられる。その結果として、造形過程の終了後に、通例、かなりの量の未凝固粉末が存在するので、このいわゆる古い粉末は、可能な限り、さらなる造形過程のために使用することが望ましい。しかしながら、その未消費粉末は、造形過程中に長い期間にわたって、その熔融温度を僅かに下回る高温に暴露されているので、これらの環境条件により、該粉末が老化プロセスを受ける可能性があり、その際に熱的および/または熱酸化的に損傷されるという問題がある。そのうえ、連鎖延長、ひいては分子量増加が起こりうる。このことは、さらなる造形過程のために、この古い粉末を新しい粉末と混合しなければならないことをまねく。

10

【0006】

欧州特許出願公開第2368696号明細書(EP 2368696 A1)(米国特許出願公開第2011/237731号明細書(US 2011/237731 A1))には、粉末床熔融結合法において使用できるポリアミド12粉末が記載されている。該粉末は、異なる2種のポリアミド12からなる混合物である。その第一ポリアミド12は、10%未満のISO 307による粘度数の増加を有し、それに対して、その第二ポリアミド12は、15%以上の粘度数の増加により特徴付けられている(それぞれ窒素雰囲気下で20時間;該ポリアミドはそれぞれ、それらの熔融温度を10下回る温度に暴露された)。この際に、第二ポリアミド12との該混合物中の該第一ポリアミド12の割合が10～30質量%である場合に好ましい。

20

【0007】

しかしながら、異なる性質の2種のポリアミドからなる粉末混合物の該使用は不利である。該第一ポリアミドが、該粘度の僅かな増加を示すのに対して、該第二ポリアミドが、該粘度の極めて高い増加を有する。これは、時間が経つにつれて極端な不均質性をまねき、最終的に双方の該ポリアミドの粘度増加が明らかにばらばらになる。その結果は、粉末床熔融結合法により製造された、不均質かつ異方性の機械的性質を有する成形体である。そのうえ、該成形体は、機械的な特性値、殊に破断伸びのばらつきがより大きくなりうる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】欧州特許出願公開第2368696号明細書(EP 2368696 A1)(米国特許出願公開第2011/237731号明細書(US 2011/237731 A1))

米国特許第5932687号明細書(US5932687)

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

それゆえ、本発明の課題は、粉末床熔融結合法において使用することができ、その際に、ポリアミド粉末およびそれから製造された成形体が均質な性質を示す、ポリアミド粉末を提供することにあった。そのうえ、その加工されなかった粉末を再度利用できるべきである。これにより、コストを低下させることができ、かつ環境に優しくすることができる。得られる成形体は、一定かつ均質な機械的性質、例えば破断伸び、寸法精度、シャープなエッジおよびプロセスのロバストネスを有するべきである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

それに応じて、先行技術の欠点を有しない、粉末床溶融結合法用のポリアミド粉末が見出された。該ポリアミドは、1.55 ~ 1.75のISO 307による溶液粘度を有する。そのうえ、該溶液粘度の増加は、該ポリアミド粉末が窒素雰囲気下で24 h、その溶融温度を10 下回る温度に暴露される際に、10 ~ 40 %、好ましくは20 % ~ 30 %である。

【0011】

窒素雰囲気下で24 hの、その溶融温度を10 下回る温度は、成形体の製造のための造形空間中で支配的である実際の条件をシミュレートする試験条件である。これにより、異なる材料の比較可能性が保証される。

【0012】

前記課題は、24 hの期間にわたって該溶液粘度の僅かであつて一様な増加のみを示すポリアミド粉末によって解決された。それにより、該粉末は繰り返し再使用することができる。生じる成形体は、均質で等方性の機械的性質を示す。

【0013】

該溶液粘度は、ISO 307に従い、次のパラメーターに基づいて2回測定で測定される：Schoth AVS Pro、溶剤m - クレゾール酸性(m-Kresol sauer)、容量法、溶解温度100、溶解時間2 h、ポリマー濃度5 g / L、測定温度25 。

【0014】

該溶液粘度の増加を測定するために、該粉末を、窒素下で24 h、その溶融温度を10 下回る温度に暴露する。それぞれの該粉末の溶液粘度は、引き続き、前記のように求められる。

【0015】

該溶融温度は、DIN 53765に従い示差走査熱量測定法(DSC)により求められる。標準的には、1回目の昇温の溶融温度である。その加熱速度および冷却速度はそれぞれ20 K / 分である。該測定を、Perkin Elmar製のDSC 7を用いて行った。

【0016】

好ましくは、該ポリアミドは、過剰のアミン末端基または過剰のカルボン酸末端基のいずれかを有する。該過剰は、ジアミンまたはジカルボン酸、好ましくはジカルボン酸により達成することができる。そのうえ、モノアミンまたはモノカルボン酸、好ましくはモノカルボン酸をさらに添加することができる。該ポリアミド粉末の質量を基準として、該末端基の一方の過剰は、該末端基の他方に比べて、20 ~ 60 mmol / kgである。

【0017】

該ポリアミド粉末は、ポリアミド粉末1 gあたり、好ましくは1000 pL ~ 30000 pL、好ましくは3000 pL ~ 25000 pLおよびより好ましくは5000 pL ~ 20000 pLの液体を吸収する。

【0018】

該ポリアミド粉末のより良好な加工性を達成するために、添加剤を添加することが有利でありうる。このような添加剤は、例えば流動助剤であってよい。特に好ましくは、該ポリアミド粉末は、該ポリアミド粉末の全質量を基準として、0.05 ~ 5質量%、好ましくは0.1 ~ 1質量%の添加剤を有する。流動助剤は、例えば、フュームドシリカ、ステアリン酸塩または文献から公知の他の流動助剤、例えばリン酸三カルシウム、ケイ酸カルシウム、Al₂O₃、MgO、MgCO₃またはZnOであってよい。フュームドシリカは、例えば、Evonik Industries AG製のAerosil(登録商標)の商標名で供給されている。

【0019】

そのような一部の無機の流動助剤または他の添加剤に加え、またはそれらの代わりに、該ポリアミド粉末は、無機充填材も有することができる。そのような充填材(Fuellkoerper)の使用は、これらが結合の際の処理を通じてこれらの形状を本質的に維持し、ひいては該成形体の収縮を低下させるという利点を有する。そのうえ、充填材の該使用により、例えば、該物体の可塑性および物理的性質を変更することが可能である。そして、金属粉末を有する粉末材料の使用により、該物体の透明度および色だけでなく、磁氣的性質または電気的性質も調節することができる。フィラー(Fuellstoffe)もしくは充填材として、該粉末材

10

20

30

40

50

料は、例えばガラス粒子、セラミック粒子または金属粒子を有することができる。典型的なフィラーは、例えば金属粒、アルミニウム粉末、スチールショットまたはガラスビーズである。特に好ましくは、充填材としてガラスビーズを有する粉末材料が使用される。好ましい実施変型において、本発明による粉末材料は、該ポリアミド粉末の全質量を基準として、1～70質量%、好ましくは5～50質量%および極めて特に好ましくは10～40質量%の充填材を有する。

【0020】

該ポリアミド粉末の適したポリアミドは、常用かつ公知のポリアミドであってよい。ポリアミドは、ホモポリアミドおよびコポリアミドを含む。適したポリアミドまたはコポリアミドは、ポリアミド6、11、12、1013、1012、66、46、613、106、11/1010、1212および12/1012から選択されている。好ましいポリアミドは、ポリアミド11、12、1013、1012、66、613、11/1010、1212および12/1012から選択されており、特に好ましくはポリアミド11または12および極めて特に好ましくはポリアミド12である。

【0021】

通常、焼結法において使用されるポリアミド粉末は、できるだけ小さいBET表面積を有するべきである。先行技術には、その値が例えば $7\text{ m}^2/\text{g}$ 未満を示すべきであることが開示されている。本発明によるポリアミド粉末は、DIN ISO 9277により測定して、少なくとも $1\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは少なくとも $5.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、極めて特に好ましくは少なくとも $7\text{ m}^2/\text{g}$ および殊に $7.5\text{ m}^2/\text{g} \sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するべきである。特に好ましい実施態様には、少なくとも $7\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $7.5\text{ m}^2/\text{g} \sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するポリアミドが含まれる。該測定は、Micromeritics TriStar 3000装置を用い、窒素ガス吸着、非連続の容量法、約0.05～約0.20の相対圧 P/P_0 での7測定点、 $\text{He}(99.996\%)$ を用いる死容積の校正、真空下で23で1h+80で16hの試料調製、脱ガスされた試料を基準とした比表面積で行い、評価をマルチポイント測定により行った。

【0022】

好ましい実施態様において、該ポリアミド粉末は、少なくとも $0.02\text{ cm}^3/\text{g}$ の累積細孔容積分布および少なくとも $2.8\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、好ましくは少なくとも $0.04\text{ cm}^3/\text{g}$ の累積細孔容積分布および少なくとも $5.8\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、より好ましくは少なくとも $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ の累積細孔容積分布および少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積および特に好ましくは少なくとも $0.07\text{ cm}^3/\text{g}$ の累積細孔容積分布および少なくとも $13\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する。

【0023】

該ポリアミド粉末の質量平均粒径 d_{50} は、レーザー回折により測定して、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m} \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ であるべきである(Malvern Mastersizer 3000; その湿式分散は水中に湿式分散して行った、屈折率および青色光値は1.52で固定; ミー理論による評価; 乾式測定、粉末20～40gをScirocco乾式分散ユニットにより計量供給; 振動トラフ(Ruettelrinne)の供給レート70%、分散空気圧3bar; 試料の測定時間5秒(5000の個別測定))。このような直径を有するポリマーは、ポリマー粉末とも呼ばれる。

【0024】

$10.48\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒径を有するポリアミド粉末(超微粒子)が少量で存在することが有利である。超微粒子の割合は、ポリアミド粉末の全質量を基準としてそれぞれ、3質量%未満、好ましくは1.5質量%未満および特に好ましくは0.75質量%未満であるべきである。これにより、そのダスト発生が低下し、かつその加工性(プロセス性)の改善が可能になる。超微粒子の分離は、例えば分級により、行うことができる。

【0025】

さらに、かさ密度が、DIN 53466に従い測定して $300\text{ g/L} \sim 600\text{ g/L}$ であるポリアミド粉末が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

さらに、 35 mN/m 以下、好ましくは $25 \text{ mN/m} \sim 32 \text{ mN/m}$ の表面エネルギーを有するポリアミドが、好ましいポリアミドである。該表面エネルギーは、ウォッシュバーン(Washburn)式の使用による毛管上昇法およびオーウェンス(Owens)、ウェント(Wendt)、ラベル(Rabel)およびケルブレ(Kaelble)による評価法に従って接触角測定により求められる。このようなポリアミド粉末は、可能な限り均一な流動性を有し、このことが該成形体の高い寸法安定性をもたらす。

【 0 0 2 7 】

該ポリアミド粉末およびその組成物は、製造された粉末の粉碎によるかまたは沈殿プロセス（再沈殿）により、得ることができ、その際に該沈殿プロセスが好ましい。

10

【 0 0 2 8 】

該沈殿プロセスにおいて、該ポリアミドは、高められた温度の作用下で少なくとも部分的に溶解され、引き続き、温度低下により沈殿析出される。ポリアミドのための適した溶剤は、例えばアルコール、例えばエタノールである。米国特許第5932687号明細書(US5932687)には、例えば、適したプロセス条件が挙げられている。その所望の性質の調節のために、得られた懸濁液を、その沈殿析出後に10分～180分、その沈殿温度を2～4 K上回る温度で放置することが有利である。

【 0 0 2 9 】

本発明のさらなる対象は、前記のポリアミド粉末の製造方法である。該方法は、モノマーのポリアミドへの重合および/または重縮合（工程a）および粉碎または再沈殿による粉末製造（工程b）を含む。工程aにおいて、アミン末端基過剰の達成のためのジアミン、またはカルボン酸末端基過剰の達成のためのジカルボン酸のいずれかが、調節剤として添加される。該ジアミンもしくはジカルボン酸は、好ましくは、該末端基の一方の過剰が、該末端基の他方に対して、 $20 \sim 60 \text{ mmol/kg}$ （該ポリアミド粉末の質量を基準とする）である割合で添加される。付加的に、モノアミンまたはモノカルボン酸を使用することができる。

20

【 0 0 3 0 】

適したモノマーは、例えば、該ポリアミド6、11、12、1013、1012、66、46、613、106、11/1010、1212および12/1012の製造に適しているモノマーである。

30

【 0 0 3 1 】

該過剰の末端基に調節するために適したモノアミンおよびモノカルボン酸は、好ましくは、該ポリアミドのモノマーと同じ数の炭素原子を有する。例えば、ブチルアミン、ヘキサミン、デカンアミンおよびドデカンアミンならびにカプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、トリデカン酸が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

該過剰の末端基に調節するために適したジアミンおよびジカルボン酸は、該ポリアミドのモノマーと同じかまたは異なっていてよい。例示的に、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン酸、ブラシル酸が挙げられる。該ジアミンもしくはジカルボン酸が、該ポリアミドのモノマーと同じ数の炭素原子を有することが好ましい。

40

【 0 0 3 3 】

本発明の一実施態様において、該ポリアミドは、共沈により得ることができる。このためには、工程a)において、モノマー単位中に炭素原子4～14個を有するラクタムの重合によるかまたはモノマー単位中に炭素原子4～14個を有する対応する ω -アミノカルボン酸の重縮合により製造されたA B型の少なくとも1種のポリアミドと、モノマー単位中にそれぞれ炭素原子4～14個を有するジアミンおよびジカルボン酸の重縮合により製造されたA A B B型の少なくとも1種のポリアミドとが得られる。この際に、該粉末は、工程b)において、A B型の少なくとも1種の該ポリアミドおよびA A B B型の少なくとも1種の該ポリアミドの共同沈殿により得られる。

50

【 0 0 3 4 】

本発明のさらなる対象は、成形体を製造するための粉末床溶融結合法における本発明によるポリアミド粉末の使用である。

【 0 0 3 5 】

さらに、少なくとも部分的に本発明によるポリアミド粉末から得られる成形体は、本発明のさらなる対象である。さらにまた、本発明によるポリアミド粉末が使用される、粉末床溶融結合法による成形体の製造方法も、同様に本発明の対象である。

【実施例】

【 0 0 3 6 】

例 1

ポリアミド 1 2 を製造した。モノマーとしてのラウロラクタムに加え、ドデカン酸を使用して、ジカルボン酸末端基の過剰を得た。該粉末を、沈殿プロセスにより得た。

【 0 0 3 7 】

例 2

ポリアミド 1 2 を製造した。モノマーとしてのラウロラクタムに加え、ドデカン酸を使用して、ジカルボン酸末端基の過剰を得た。該粉末を、沈殿プロセスにより得た。

【 0 0 3 8 】

得られた粉末の溶融温度および溶液粘度を測定した。引き続き、該粉末を、窒素下で 2 4 h、その溶融温度を 1 0 下回る温度に暴露し、その溶液粘度を連続的に求めた。

例 1 によるポリアミドの溶融温度： 1 8 5

例 2 によるポリアミドの溶融温度： 1 8 5

老化のシミュレーションのための温度： 1 7 5

【表 1】

時間 / h	溶液粘度 ポリアミド 例 1	溶液粘度 ポリアミド 例 2
0	1.64	1.63
1	1.73	1.71
2	1.85	1.77
4	1.94	1.85
8	2.02	1.96
24	2.08	2.07

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 3 3 Y 80/00 (2015.01)**B 3 3 Y 80/00****C 0 8 G 69/46 (2006.01)****C 0 8 G 69/46**

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ヴォルフガング ディークマン

ドイツ連邦共和国 ヴァルトロープ ゲラートヴェーク 1 0

(72)発明者 マイク グレーベ

ドイツ連邦共和国 ボーフム バルドゥアシュトラッセ 2 4

(72)発明者 フランツ - エーリッヒ バウマン

ドイツ連邦共和国 デュルメン ライトアッカー 1 7

(72)発明者 ズィルヴィア モンスハイマー

ドイツ連邦共和国 ハルタン・アム・ゼー タネンベルガー ヴェーク 4 7

(72)発明者 ベアトリス キューティング

ドイツ連邦共和国 マール オッパウアー シュトラッセ 1 6

合議体

審判長 加藤 友也

審判官 岩本 昌大

植前 充司

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 3 7 4 6 5 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 0 4 4 7 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B29C64/00-64/40

B29C67/00-67/08,67/24

B33Y10/00-99/00

C08J3/00-3/28

C08G69/00-69/50